Über die elektrische Leitfähigkeit und das Verhalten des Diamanten bei hohen Temperaturen

von

C. Doelter,
k. M. k. Akad.

(Mit 6 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. Februar 1911.)

I. Die elektrische Leitfähigkeit bei hohen Temperaturen.

Bei Zimmertemperatur oder wenig erhöhter Temperatur ist Diamant Nichtleiter. P. Artom[1] hat den Widerstand bei 15° gemessen und als Mittel von Beobachtungen an 30 verschiedenen Steinen Werte für W zwischen $1 \cdot 183177 \times 10^{12}$ und $0 \cdot 1280370 \times 10^{12}$ gefunden; das ist der Widerstand des gewöhnlichen Glases.

Für Graphit existieren zahlreiche Untersuchungen, aus denen hervorgeht, daß der Widerstand sehr gering ist; so bestimmte Muroaka den Widerstand für 1 cm^3 zu

$$\Omega = 0 \cdot 00122 \, (1 - 0 \cdot 000739 \, \Theta + 0 \cdot 000000273 \, \Theta^2).$$

J. Königsberger[2] hat aus Messungen von O. Reichenhein den Widerstand durch die Formel

$$\Omega = 0 \cdot 00295 \, (1 + 0 \cdot 00278 \, \Theta - 0 \cdot 00000865 \, \Theta^2)$$

ausgedrückt. Trotzdem nun der Widerstand wie bei Metallen sehr klein ist, verhält sich Graphit doch nicht ganz wie ein

[1] Atti R. Acc. Torino, *37*, 475 (1902).

[2] Jahrb. d. Radioaktivität etc., *4*, 186 (1907).

Metall, denn der Widerstand nimmt mit der Temperatur ab; von $\Theta = -185°$ bis $\Theta = +191°$ nahm der Widerstand von 0·00428 Ω bis 0·00220 Ω ab.

Ein Eingehen auf dieses Thema ist jedoch hier nicht am Platze.

Es war nun von Wichtigkeit, auch für Diamant die Elektrizitätsleitung bei hohen Temperaturen zu messen. Ich habe dabei dieselbe Methode angewendet wie bei meinen früheren Messungen,[1] auch hier Platinelektroden gebraucht und den Widerstand vermittels der Wheatstone'schen Brücke gemessen. Wegen des schwierig zu erhaltenden Kontaktes ist eine Messung erst von 800° an möglich, da eben die Methode nur für die Bestimmung des Widerstandes bei hohen Temperaturen besonders geeignet ist.

Die Versuche wurden teilweise in einer Stickstoffatmosphäre, teilweise in einer Wasserstoffatmosphäre im Heraeusofen ausgeführt, wobei sich der Diamant in einem Porzellan- oder Quarzrohr, welches in den Ofen eingeführt wird, befand; das Rohr ragt genügend aus dem Ofen heraus und wird durch vergipste Korke verschlossen; das Gas wird durch Schwefelsäure getrocknet.

Für Stickstoffentwicklung wurde der in Bomben verkäufliche Stickstoff verwandt, der zuerst durch Kupfer geleitet wird, um den Sauerstoff abzugeben; freilich erhält man nicht mit Sicherheit ganz reinen Stickstoff.

Wasserstoff wurde aus Zink und Schwefelsäure dargestellt.

Als Elektroden dienen Platinelektroden, welche aus dem Ofen herausragen und mit der Wheatstone'schen Brücke verbunden sind.[2]

Die Zahlen, welche ich beim Erhitzen im Stickstoffstrom fand, sind in folgender Tabelle angeführt, doch ist zu bemerken, daß die Temperaturzahlen um zirka 20° zu hoch sind, da das Thermoelement an der Außenseite des Quarzrohres angebracht war.

---

[1] Diese Sitzungsber., *119*, 49 (1910).

[2] Vgl. C. Doelter, diese Sitzungsber., *119*, 49 (1910).

Zeit t	Temperatur θ	Widerstand in Ω
$4^h\ 20^m$	880°	490.000
—	930	240.000
4 35	980	115.000
4 45	1030	70.000
4 55	1080	35.200
5 15	1130	10.400
5 20	1180	5.240
5 40	1240	3.300
5 —	1120	19.400
5 50	1070	25.700
6 —	980	54.500

Die Platte hatte eine Fläche von 0·6 cm^2 und eine Dicke von 0·95 *mm*.

Diese Zahlen sind aber nur von geringem Werte, da es sich zeigte, daß die Platte angegriffen worden war, wahrscheinlich infolge eines kleinen Sauerstoffgehaltes; sie war zwar nicht dünner geworden, aber der Fläche nach kleiner und korrodiert; jedenfalls geht aus dem Versuch hervor, daß der Widerstand mit der Temperatur bedeutend abnimmt.

Der zweite Versuch wurde in Wasserstoffgas ausgeführt und war nach dem Versuch konstatiert worden, daß die Fläche sich nicht verringert hatte. Nur am Rande der Platte war eine kleine Korrosion eingetreten (vgl. p. 53). Die Dicke der Platte betrug 0·71 *mm*, die Fläche 0·084 cm^2.

θ	W (beobachtet)	W_1 (umgerechnet)	Anmerkung
950° C.	490.000 Ω	58.800 Ω	Um den Widerstand eines Kubikzentimeters zu erhalten, sind die Zahlen W_1 mit 10 zu multiplizieren.
1000	323.000	38.800	
1050	240.000	28.800	
1100	95.000	11.400	
1150	12.200	1.460	
1200	4.800	580	
1220	3.100	370	
1240	2.660	320	
1260	7.750	930	
1270	6.260	780	
1280	5.380	650	
1290	4.930	590	

θ	W (beobachtet)	W_1 (umgerechnet)	Anmerkung
	Abkühlung		
1260° C.	5.050 Ω	610 Ω	
1220	6.670	800	
1100	105.000	12.600	
1050	∞	∞	



Fig. 1.

Der Versuch wurde zweimal wiederholt, doch war das erste Mal durch einen kleinen Unfall die Messung weniger genau. In der Tabelle sind W der beobachtete Widerstand, W_1 der auf eine Platte von 1 cm^2 und 1 *mm* Dicke umgerechnete Widerstand.

Die Kurve fällt wie aus Fig. 2 ersichtlich ist, mit steigender Temperatur, und zwar ganz regelmäßig bis 1240°; bei

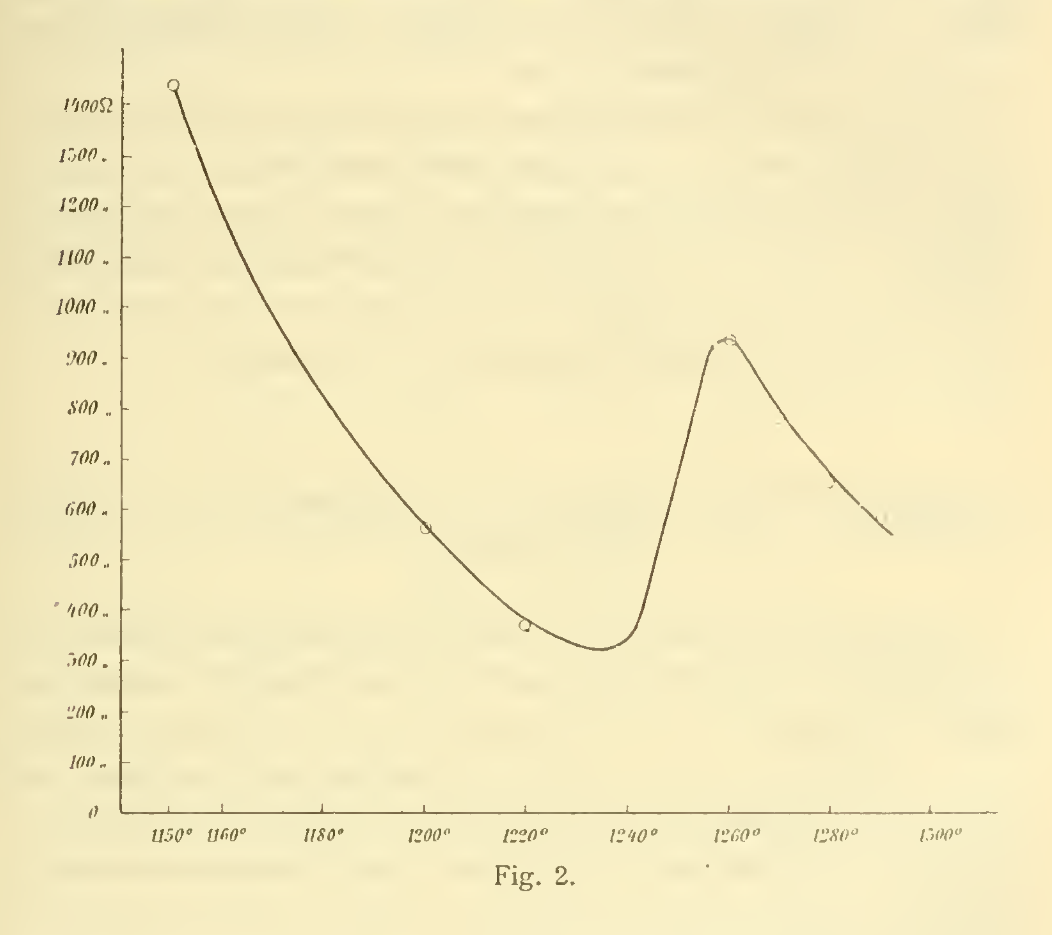


Fig. 2.

1260° wurde eine ganz beträchtliche Erhöhung beobachtet, jedoch fällt der Widerstand gleich wieder, hatte aber bei 1290° noch immer einen höheren Wert. Ein Grund für dieses Verhalten ist nicht ersichtlich, da die Platte, wie sich nach dem Herausnehmen ergab, nicht angegriffen oder umgewandelt war, nur die Kanten waren dunkel geworden und am Rande war eine ganz unbedeutende Ätzung an einer Stelle zu beobachten; es kann dies übrigens nicht mit der Erhöhung des Widerstandes zusammenhängen. Das Verhalten erinnert an das des Quarzes, welcher bis 700° ein Minimum zeigt, dann wieder eine Vergrößerung des Widerstandes und

schließlich wieder ein allmähliches Abfallen; bei diesem Mineral ist das durch Einschlüsse von Natriumsilikat, welches dissoziiert wird, erklärlich. Ob hier die eigentümliche Erhöhung in der Natur des Diamanten selbst liegt oder etwa durch den Wasserstoff verursacht ist, welcher auf den Platinelektroden okludiert wird, läßt sich nicht entscheiden. Fig. 2 gibt im vergrößerten Maßstabe die Änderung des Widerstandes zwischen 1200° und 1290°. Bei der Abkühlung tritt regelmäßiges Anwachsen des Widerstandes ein.

Trotzdem die Leitfähigkeit mit der Temperatur bedeutend zunimmt, wird man doch nicht den Diamant zu den elektrolytisch leitenden Körpern rechnen, sondern zu den metallisch leitenden, da ja das Verhalten der Leitfähigkeit bei hoher Temperatur nicht beweisend ist für elektrolytische Leitfähigkeit (vgl. C. Doelter, Elektrizitätsleitung in Krystallen).[1]

II. Über die Umwandlung des Diamanten bei hoher Temperatur.

Es ist eine in alle Lehrbücher übergegangene Angabe, daß Diamant bei hoher Temperatur sich in Graphit verwandelt. Beim Studium der einschlägigen Literatur findet man jedoch kaum vollwertige Beweise für diese Behauptung, obgleich sie ja unseren Anschauungen über den Dimorphismus des Kohlenstoffes, für welchen Graphit die bei hohen Temperaturen stabile Modifikation ist, entspricht.

Es ist auch die Behauptung aufgestellt worden, daß der im Meteoreisen vorkommende Cliftonit eine Paramorphose von Graphit nach Diamant sei,[2] während Haidinger eine ähnliche Pseudomorphose als solche von Graphit nach Schwefelkies deutete.

Nach Betrachtung der betreffenden Stücke kann ich nur sagen, daß mir kein einziger Grund dafür zu sprechen scheint, den Cliftonit als Pseudomorphose nach Diamant anzusehen.

---

[1] L. c.

[2] A. Brezina, Annalen des naturh. Hofmus. Wien, *4*, 102 (1889).

Versuche über das Verhalten des Diamanten bei hohen Temperaturen liegen in großer Menge vor, aber die Resultate stimmen nicht nur untereinander nicht überein, sondern widersprechen sich sogar. Wir wollen uns mit der wichtigsten Frage beschäftigen, ob bei hohen Temperaturen eine molekulare Umwandlung des Diamanten in Graphit stattfindet oder ob die beobachtete Schwärzung anderen Ursachen ihre Entstehung verdankt. Daß in vielen Fällen eine solche Schwärzung eintritt, dürfte genügend sichergestellt sein.

Schwärzung des Diamanten ist schon vor langer Zeit beobachtet worden. So ließ Franz I. im Jahre 1751 einen Diamanten mittels eines Brennspiegels teilweise verbrennen, wobei der Rest des Diamanten sich außen und innen schwarz gefärbt hatte.[1]

Auch Guyton de Morveau[2] hat 1799 einen Diamant vermittels des Brennspiegels verbrannt; in dem ersten Augenblick soll der Diamant schwarz geworden sein.

Fourcroy[3] erzählt, daß im Jahre 1782 Diamanten in Kapellen unter Muffeln verbrannt wurden und als der Versuch unterbrochen wurde, »rußartig« geschwärzt waren.

Dann existieren Versuche von Murray, Macquer, Silliman, Clarke, welche über eine ähnliche Schwärzung berichten. Diese Versuche sind bereits in Gmelin's Handbuch der Chemie, 1843, erwähnt.

Jacquelain[4] beobachtete, daß der Diamant sich im Lichtbogen in eine schwarze, sehr harte, coaksähnliche Substanz verwandelt, deren Dichte 2·6778 war; er glaubt, daß der Diamant geschmolzen war. Das niedere spezifische Gewicht spricht für eine, wenn auch nicht vollständige Umwandlung in Kohle oder Graphit; dagegen wurde beim Verbrennen im Knallgasgebläse Diamant nicht geschwärzt.

Morren[5] schob Diamanten in einem kleinen Schiffchen in eine Platinröhre, durch welche Leuchtgas strich, und erhitzte

[1] A. v. Schrötter, diese Sitzungsber., *63*, 465 (1871).

[2] Nach A. Petzhold, Naturgeschichte des Diamants, Dresden 1842, 14.

[3] Nach Petzhold.

[4] Ann. d. Chim. et Phys., 3, *20*, 468 (1847).

[5] C. R., *70*, 992 (1870).

auf Weißglut. Die Diamanten waren an der Oberfläche geschwärzt, beim Erhitzen derselben auf Platinblech verschwand jedoch diese Schwärzung. Übrigens schwärzt, wie ich fand, Leuchtgas auch viele andere Mineralien.

G. Rose[1] hat mit W. Siemens Diamanten bei Abschluß der Luft erhitzt und erhielt bei der Schmelztemperatur des Roheisens keine Veränderung, bei jener des Stabeisens war Schwärzung beobachtet worden, es war aber nur eine »haardicke Schichte« an der Oberfläche, die abfärbend war.

Bei der Erhitzung unter Zutritt der Luft in einer Muffel fand G. Rose keine Schwärzung, ebensowenig wie bei der Verbrennung vor dem Lötrohr.

Bei der Verbrennung erhielt er regelmäßige dreieckige Ätzfiguren, die dem Oktaeder entsprechen.

G. Rose glaubt, daß die Schwärzung durch Umwandlung in Graphit hervorgebracht sei, hat jedoch keine nähere Untersuchung der Substanz vorgenommen.

A. v. Schrötter[2] hat, durch die Mitteilung von Morren veranlaßt, mehrere Versuche ausgeführt. Ein Diamant wurde in einem hessischen Tiegel, mit Magnesia gefüllt, in einem zweiten Tiegel mit Graphit umgeben und in einem Porzellanofen erhitzt; er war unverbrannt und ohne die geringste Schwärzung geblieben. In einem anderen Falle war der Diamant in Platinblech eingewickelt; das Platin schmolz, der Diamant zeigte im Innern schwarze Streifen wie Dendriten und war auch oberflächlich geschwärzt (vgl. p. 58).

Schrötter glaubt, daß sich hier Ruß gebildet hatte; das Platin hatte Kohlenstoff aufgenommen. Der Diamant hatte aber seine Dichte nicht geändert, es ist also keine Umwandlung eingetreten.

W. Luzi[3] hat den schwarzen Stoff, welcher bei der Erhitzung des Diamanten sich bildet, untersucht; er konstatierte, daß es kein Graphit war, da er die charakteristische Graphitreaktion nicht gab.

---

[1] Monatsber. Berliner Akad., 1872, 685.

[2] Diese Sitzungsber., *63*, 464 (1872).

[3] Berichte der Deutschen chem. Ges., *25* (1892).

H. Moissan ist der erste, welcher die Angabe, daß Graphit sich bildet, einigermaßen unterstützt. Er verbrannte im Lichtbogen Diamant und erhielt Graphitblättchen; es ist jedoch meiner Ansicht nach auch möglich, daß sich der Graphit nicht direkt umgewandelt, sondern auch neu gebildet habe.

»Bei zahlreichen Versuchen«, sagt H. Moissan,[1] »hatte ich Gelegenheit, rohe oder geschliffene Diamanten, umgeben von einer Kohlenmuffe, bis nahe 2000° in dem Sauerstoffgebläse zu erhitzen. Unter diesen Umständen bedeckte sich Diamant manchmal mit einer schwarzen anhaftenden Schichte, welche langsam in dem Gemenge von Kaliumchlorat und Salpetersäure verschwindet. Graphit habe ich nie erhalten.«

M. Bertholet[2] konstatierte bei ähnlichen Versuchen Umwandlung in Kohle.

Ch. A. Parsons und Alan A. Campbell Swinton[3] haben einen Diamanten in den Brennpunkt eines Kathodenstrahlenbüschels gelegt, wobei er sich in Coaks verwandelte; die Temperatur wurde mit dem optischen Pyrometer zu 1890° bestimmt; sie bemerken, daß sich sehr viel Gase entwickelten und daß der Diamant sich stark aufblähte. Leider wurde das Umwandlungsprodukt nicht untersucht.

Den auf Befehl Kaisers Franz I. in Florenz teilweise verbrannten Diamanten, der im Naturhistorischen Hofmuseum in Wien erliegt, konnte ich genauer betrachten, ebenso wie die zwei, welche A. v. Schrötter 1871 zu seinen Experimenten dienten. Am meisten angegriffen war der ziemlich große Stein, der 1751 erhitzt wurde, trotzdem zeigt er noch einen Teil der Schliffflächen und die scharfen Kanten. Das Aussehen des Steines ist dunkelgrau mit Spur von gelblichem Stich. Die unversehrten Flächen zeigen einen etwas matten, metallartigen Glanz, von dem des geschliffenen Diamanten abweichend, sie

[1] Der elektrische Ofen, 146 (Berlin 1897).

[2] Ann. chim. et phys., *29*, 441 (1903).

[3] Proc. Roy. Soc., *80*, A. 184 (1907).

sind nicht mit einer schwarzen Schicht bedeckt, wie man auf den ersten Blick glauben könnte.

Der angegriffene Teil ist konkav, es haben sich größere oder kleinere dunkle Vertiefungen gebildet, die schwarz sind, aber offenbar nur an der Oberfläche; auch erheben sich kleine Bläschen auf der dunklen Oberfläche; auch hier ist eine eigentliche stärkere Umwandlung nicht zu sehen, namentlich im Innern nicht.

Die Steine, welche v. Schrötter behandelte, sind ähnlich, aber viel weniger dunkel, mehr hellgrau mit gelblichem Stich; auch hier ist ein großer Teil der Schliffflächen sehr gut erhalten, an einzelnen Stellen sind dunkle Vertiefungen, manchmal sieht man kleine Bläschen; eine Umwandlung in Graphit liegt nicht vor und ist die Korrosion nur ganz oberflächlich eingetreten.



Fig. 3.

Ferner enthält die Schale, in welcher die eben beschriebenen Diamanten enthalten sind, noch zehn kleine geschliffene Steine, die nach dem alten Katalog des Museums gleichzeitig mit dem erstgenannten großen in Florenz mit dem Brennspiegel behandelt wurden.

Dieselben waren matt geworden, graugelb bis milchweiß, aber nicht schwarz; sie haben keine stark glänzenden Flächen, auf diesen erscheinen kleine Löcher. Einer derselben zeigt eine Art Faserstruktur und außen ist er ganz ausgefranst, dem Anschein nach brüchig; er zeigt eine radialfaserige Struktur. Sein spezifisches Gewicht entspricht ungefähr dem des Diamanten, er scheint an Konsistenz sehr verloren zu haben (Fig. 3).

Alle diese Steine zeigen, daß eine Umwandlung in Graphit in diesen Fällen nicht stattgefunden hat.

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß eine wirkliche Graphitbildung nur in dem Falle der Erhitzung im Lichtbogen konstatiert wurde (p. 57), wobei aber die Möglichkeit vorliegt,

daß bei unvollkommener Verbrennung eine Neubildung von Graphit entstand. Bei den übrigen Versuchen fehlt irgendein Beweis für die Ansicht, daß Graphit vorliegt; übrigens hat eine große Zahl der erwähnten Beobachter sich für amorphe Kohle, als dem bei der Umwandlung erzeugten Stoff, entschieden.

Vor kurzem haben W. Vogel und G. Tammann[1] mehrere sehr interessante Versuche ausgeführt, wobei zum ersten Mal auch die Temperaturen bestimmt wurden.

W. Vogel und G. Tammann erhitzten Diamant während 5 Minuten auf 1500° im Magnesiarohr und erhielten eine geringe Schwärzung; als sie durch 40 Minuten bis 1700° erhitzten, war der größte Teil des Diamanten in Graphit umgewandelt, wahrscheinlich war die Atmosphäre nicht frei von Sauerstoff gewesen.

Als sie, um den Abschluß von Luft und Kohlensäure zu bewirken, ein Stück Diamant in einem der Verbindung $CaSiO_3$ entsprechenden Gemisch von Kalk und Sand im Kohlenrohr einbetteten und 5 Minuten auf 1600° erhitzten, war der Diamant äußerlich geschwärzt. Vogel und Tammann halten das Umwandlungsprodukt für Graphit, doch wurde es nicht näher untersucht (vgl. p. 67).

Um den Diamanten längere Zeit bei 1200° zu erhalten, wurde er in ein glasiertes Porzellanröhrchen von 2 *mm* Durchmesser eingeschmolzen. Nach 24 Stunden war der Diamant an der Oberfläche mit einer graphitähnlichen Substanz bedeckt; die erhaltenen Figuren sind den von G. Rose[2] erhaltenen Ätzfiguren sehr ähnlich, es sind dreieckige Figuren wie jene.

In einem anderen Falle war schon bei 1000°, auf welche Temperatur 24 Stunden lang erhitzt worden war, eine sehr geringe Schwärzung eingetreten, die nach 96 Stunden sich nicht vergrößert hatte; ein zweiter Diamant blieb unversehrt.

Vogel und Tammann haben aber nicht wie Jacquelain, Moissan und Luzi eine vollständige Untersuchung

[1] Zeitsch. für physik. Chemie, *69*, 600 (1910).

[2] Monatsber. Berliner Akad., 1872, 685.

des schwarzen Stoffes vorgenommen; auch wäre es notwendig gewesen, das spezifische Gewicht bei dem Versuch im Magnesiarohr festzustellen, um schließen zu können, ob die Veränderung eine weitgehende war oder nur eine oberflächliche wie bei den anderen Versuchen; nach ihren Berichten zu urteilen, scheint es sich in mehreren Fällen vielleicht nur um Korrosionen zu handeln, in manchen um weitergehenden Angriff.

Eigene Versuche. Ich habe seit zwei Jahren eine große Anzahl von Versuchen ausgeführt, um die Umwandlung von Diamant in Graphit zu beobachten und dabei teils rasche Temperatursteigerung wie auch langsame eintreten lassen und teils stundenlang, teils nur kurz erhitzt, um zu beobachten, ob dies einen Einfluß habe.

Da bei Luftzutritt Korrosion, eventuell Verbrennung stattfindet, so war ich bestrebt, den Diamanten möglichst vor Luftzutritt zu schützen, was dadurch erreichbar ist, daß man den Versuch in Gasen ausführt, die die Verbrennung verhindern, oder ihn mit Substanzen umgibt, die denselben Zweck erreichen.

Dabei kommt aber die zweite Schwierigkeit, welche darin besteht, daß ein Teil dieser Stoffe Diamant angreift. Ich will zuerst das Verhalten des Diamanten in Gasen besprechen. Zur Untersuchung eignet sich besonders Wasserstoff, auch Stickstoff, allerdings nur, wenn er rein ist; sobald er aber Spuren von Sauerstoff enthält, wird der Diamant bei hohen Temperaturen angegriffen; in Kohlensäure wird er stark angegriffen.

Kohlensäure. Bereits Jacquelain und A. H. v. Baumhauer[1] haben beobachtet, daß Diamant von Kohlensäure angegriffen wird. Letzterer glaubt an eine Reduktion von Kohlendioxyd; in der Tat haben wir die Formel:

$$CO_2 + C = 2\,CO.$$

Die Reaktion ist reversibel (vgl. die Arbeiten von R. Schenck und Heller[2]).

[1] Ann. der Physik, (3), 1, 173 (1877).

[2] Berl. chem. Ber., *38*, 4027 (1905).

Meiner Ansicht nach liegt vielleicht auch eine Dissoziation des Kohlendioxyds vor, bei welcher sich etwas Sauerstoff bildete, welcher den Diamanten angriff. Das Verhalten wurde sowohl bei Bruchstücken von Diamant in einer im Heraeusofen bei 1350° erhitzten Röhre beobachtet, bei welchem Versuch der Diamant fast vollkommen verbrannte, als auch unter dem Heizmikroskop; hier ließ sich sehr gut beobachten, wie die einzelnen Diamantbruchstücke sich rundeten und kleiner wurden. Nach dem Versuch wurden die Bruchstücke, die übrig geblieben waren, unverändert befunden; sie sind jedoch kleiner geworden. Der Verbrennungsprozeß geht so vor, daß die Umrisse der Steine sich parallel verschieben und bei Beibehaltung der äußeren Form kleiner werden. Irgendwelche andere Erscheinungen, wie Schwärzung, wurden nicht wahrgenommen. Die Höchsttemperatur war 1250° gewesen.



Fig. 4.

Im Wasserstoffstrom wurden mehrere Versuche ausgeführt, bei welchen Temperaturen zwischen 1300° bis 1550° durch mehrere Stunden eingehalten wurden. Die Versuche wurden im Heraeusofen ausgeführt, in einem Porzellan- oder Quarzrohr, welches in die Heizröhre eingeschoben wird. Der Diamant wurde auf eine Unterlage von Kohle oder auch Thoriumoxyd gelegt. Es erfolgte nur eine ganz unbedeutende Bräunung und keine Spur von Graphitbildung, was zeigt, daß Diamant bis 1550° existenzfähig ist.

Jene Diamantplatte, welche bei der Untersuchung der Leitfähigkeit gedient hatte, war nur auf der Querseite an den Rändern schwach korrodiert, während die Platte auf der Längsfläche unverändert war. Fig. 4 zeigt diese dunklen Ätzfiguren am Rande der Platte in starker Vergrößerung.

Graphit lag jedoch nicht vor, da die Untersuchung mit dem Staudenmaier'schen Oxydationsgemenge (siehe E. Donath[1]

[1] Der Graphit. Wien 1905, 15.

sowie auch H. Moissan[1]) keine Graphitreaktion ergab; die Korrosionsflächen wurden jedoch durch Glühen viel heller. Zu erwähnen ist auch, daß der Kaolintrog, in welchem die Platte mit den Platinelektroden gelegen war, auch geschwärzt war, vielleicht daß sich aus der Korksubstanz eine gasförmige Kohlenstoffverbindung bildete.

Im CO-Strom erfolgte bei 1280° Schwärzung und schwache Korrosion, die Untersuchung ergab, daß es sich um einen Überzug von Kohle handelte.

Im Stickstoffstrom wurde in einem Fall über 1300° keine Veränderung beobachtet, in dem p. 29 erwähnten trat jedoch teilweise Verbrennung ein, wahrscheinlich weil der Stickstoff doch etwas Sauerstoff enthielt, daher auch dunkle Korrosionsgruben sich bildeten.

In Chlorstrom war bis 1200° keine Veränderung sichtbar.

Es ist nicht möglich, den Diamant in Gasen viel über 1550° zu erhitzen, da die Rohre entweder weich oder wenigstens durchlässig werden.

Für höhere Temperaturen verwendete ich den im Mineralogischen Institute befindlichen, nach dem System von Nernst und Tammann konstruierten Kohlerohrofen, welcher eine Leistung von 22 Kilowatt zuläßt und Temperaturen weit über 2500° gibt. Doch ist es schwer, die richtige Unterlage für den Diamanten zu finden. Ich bettete diesen entweder in Zuckerkohle oder Thoriumoxyd oder Magnesia; Silikate sind zu vermeiden, da sich Silicide und Carbide bilden müssen.

In mehreren Fällen war Diamant, von Zuckerkohle umgeben, zwischen Graphitzylindern eingebettet und im Kohleofen auf eine noch über 2000° betragende Temperatur gebracht worden, wobei die Diamantbruchstücke ganz unversehrt, was ihre Farbe und ihren Glanz anbelangt, geblieben waren und keinerlei Umwandlung oder Schwärzung zu beobachten war. Die Erhitzung hatte 6 bis 12 Minuten gedauert. In anderen Fällen, bei etwas längerem Erhitzen, war leichte Bräunung eingetreten.

---

[1] Der elektrische Ofen. Berlin 1897, 65.

Einige der wichtigsten Versuche sollen ausführlicher beschrieben werden. 1. Es wurde eine kleine Diamantplatte, aus einem hellbräunlichen Kapdiamanten geschnitten, verwendet. Der Diamant war in Magnesia eingebettet und das Ganze in eine entsprechende Grube eines genau in den Ofen passenden Graphitblockes gebracht und noch mit Zuckerkohlenpulver verschüttet; als Deckel diente ein zweiter Graphitzylinder. Die Temperatur war zwischen 2000 und 2300°; Korund, Zirkon waren geschmolzen, geglühte Magnesia stark gefrittet. Die Erhitzung dauerte 12 Minuten.

Der Diamant war ganz schwarz wie ein Carbonado und lag die Möglichkeit, daß er sich in Graphit umgewandelt hatte, vor; die Untersuchung ergab aber, daß es eher eine kohlenähnliche Substanz war. Es wurde aber konstatiert, daß die Umwandlung keine tiefgehende ist.



Fig. 5.

Um darüber Gewißheit zu erhalten, wurde das spezifische Gewicht annähernd in Jodmethylen bestimmt; da er in dieser Flüssigkeit mit $\delta = 3 \cdot 3$ untersinkt, so liegt also kein Graphit vor, sondern nur ein geschwärzter Diamant. Dieser wurde nun nach der Brodie-Staudenmaier'schen Reaktion auf Graphit untersucht, indem er mit einem Oxydationsgemenge von Kaliumchlorat, Salpetersäure und Schwefelsäure durch 24 Stunden wiederholt behandelt wurde. Die Gelbfärbung, welche durch Entstehung von Graphitsäure sich kund gibt, blieb aus, dagegen war der Diamant bedeutend heller geworden. Seine Härte war dieselbe geblieben.

Als die Platte auf beginnende Rotglut erhitzt wurde, verschwand die Dunkelfärbung nicht ganz, aber teilweise; es blieben nur dunkle Vertiefungen, durch Korrosion entstanden, zurück (Fig. 5).

2. Derselbe Versuch wurde mit einer anderen Platte, die, in ähnlicher Weise geschützt, jedoch nur mit Zuckerkohle um-

geben war, ausgeführt. Es wurde durch 30 Minuten erhitzt, unter Anwendung von 1000 Ampere, wobei eine im Rohre befindliche kleine Menge von Magnesia usta zur Kugel geschmolzen war; die Temperatur war daher auf mindestens 2200° gewesen, wohl viel höher.

Das Resultat war ein ganz ähnliches wie bei dem vorigen Versuche, die Diamantplatte war schwarz geworden; unter dem Mikroskop kann man deutlich sehen, daß es nur ein feiner schwarzer Anflug ist, besonders an den Rändern ist das bemerkbar. Durch Abreiben wird der glänzende Diamant sichtbar; eine Umwandlung ist nicht eingetreten.

Dr. E. Dittler behandelte die Platte mit dem Staudenmaier'schen Oxydationsgemenge und fand keine Graphitreaktion. Beim gelinden Glühen verbrannte der schwarze Anflug, es war nur Kohle gewesen, die aber nicht aus dem Diamant stammt, ebensowenig wie in dem früheren Falle, sondern entweder aus der Kohle, die als Schutzmittel diente, oder aus dem Kohlenrohr. Härte und Dichte des Diamanten verblieben annähernd gleich (eine ganz genaue Untersuchung auf die zweite Dezimale war nicht möglich); nach dem Glühen war der Diamant glänzend wie zuvor, er war doppeltbrechend geworden und zeigte Streifungssysteme wie Leucit (siehe Fig. 6).



Fig. 6.

3. Dieselbe Diamantplatte wurde nochmals, dieses Mal zwischen zwei Platten von geglühter Magnesia (von den Magnesiatiegeln der Berliner Porzellanmanufaktur stammend) gelegt und zwischen zwei Graphitzylindern eingepreßt, doch ohne direkte Berührung mit diesen. Der Versuch, bei dem Temperaturen zwischen 1500 bis zirka 2400° herrschten, dauerte **40 Minuten.** Die Platte war wieder oberflächlich durch Anflug geschwärzt. Dr. Dittler wies nach, daß sie schwerer ist als Jodmethylen von 3·3 und daß nach kurzem Glühen auf Platinblech der schwarze Anflug verschwunden war; es war Kohle, die wie bei allen früheren derartigen Versuchen

sich neu gebildet hatte oder aus dem Kohleofen stammte. Ein Dünnerwerden der Platte war nicht zu bemerken.

4. Es wurden zwei Diamantplatten übereinander gelegt und diese, in Kohle eingebettet, zwischen zwei Graphitzylinder gelegt. Das ganze wird auf die im Kohleofen mögliche Höchsttemperatur, die über 2500° geschätzt wird, durch zirka 20 Minuten erhitzt; es scheint aber, daß der Verschluß kein vollständiger war, denn die Platten waren zum größten Teile verbrannt, der kleine Rest war schwarz wie Kohle, er hatte noch die Härte des Diamanten. Möglicherweise ist hier ein Teil des Diamanten zu Kohle umgewandelt worden; daß es Kohle und kein Graphit war, wird dadurch bewiesen, daß bei gelindem Glühen dieser schwarze Körper verbrennt, es erfolgte mit dem Oxydationsgemenge keine Graphitreaktion.

Von Wichtigkeit waren auch mehrere Versuche im elektrischen Lichtbogenofen. Auch hier diente Kohle als Schutzmittel. Der Diamant war so befestigt, daß er in einem Zylinder aus Graphit eingegraben wurde und ein Deckel aus Graphit aufgelegt war. Das Ganze wurde im Moissanofen zwischen die Kohlenstifte eingelegt.

Im übrigen war die Vorrichtung so wie sie Moissan bei seinen Untersuchungen verwendete. Die Versuche dauerten nur ganz kurz, 6 bis 10 Minuten, da sonst der Diamant verbrannt wäre, und ergaben keine Umwandlung des Diamanten in Graphit, trotz der enormen Temperatur, sondern nur Bräunung.

Schmelzpunkt des Diamanten. Aus theoretischen Gründen wird angenommen, daß Diamant einen geringeren Schmelzpunkt hat als Graphit, was auch wegen der Umwandlung Diamant → Graphit erklärlich erscheint. Man schätzt den Schmelzpunkt des ersteren gegen 3000°. Es ist bisher fraglich, ob Kohlenstoff je geschmolzen wurde, obgleich es mehrfach behauptet wurde. So glaubt de la Rosa,[1] daß es ihm gelungen sei, im singenden Lichtbogen Kohle zu schmelzen, welche sich in Diamant umwandeln soll.

Es tritt die Frage auf, ob der Schmelzpunkt des Diamanten realisierbar ist. Sowohl Bakhuis-Roozeboom wie auch

[1] Annalen der Physik, *30*, 369 (1909) und *34*, 95 (1911).

andere Forscher halten dafür, daß der Schmelzpunkt des Diamanten bedeutend niedriger sein dürfte als der des Graphits und der Kohle, der über 3000° liegen dürfte. Die Schwierigkeit, diesen Schmelzpunkt zu erreichen, dürfte darin liegen, daß zumeist der Diamant sich verändert, in den meisten Fällen zerstört wird, sei es, daß er verbrennt oder chemisch mit den umgebenden Stoffen reagiert. Es wäre nicht unmöglich, daß bei dem von Parsons erwähnten Falle der Diamant schmolz und sich durch Abkühlung in Kohle umwandelte; es läßt sich Bestimmtes darüber nicht angeben. Auch Jacquelain spricht vom Schmelzen. Jedenfalls dürfte das Schmelzen dadurch erschwert werden, daß Schmelz- und Siedepunkt bei Kohlenstoff sehr nahe beieinander liegen.

Bei meinen Versuchen waren in zwei Fällen Diamantbruchstücke nach Erhitzen bis auf zirka 1500° an der Unterlage von Thoroxyd angeschmolzen; wahrscheinlich war hier jedoch eine Verunreinigung die Ursache dieser Erscheinung.[1]

Zwei andere Fälle waren von größerem Interesse. Es waren im Kohleofen mehrere Bruchstücke zusammen erhitzt worden, wobei sich, trotzdem sie in Zuckerkohle eingebettet waren, ein Zusammenschmelzen beobachten ließ, welches jedoch nur sehr lose war.

In einem weiteren Fall im Lichtbogenofen war ein Bruchstück deutlich an den Kanten gerundet, ohne sonstige Umwandlung. Ein bestimmter Schluß läßt sich aus diesen zwei Versuchen noch nicht ziehen.

Färbung durch Kathodenstrahlen.

Braunfärbung des Diamanten im allgemeinen durch Graphitbildung zu erklären, ist unstatthaft. So zeigte P. Sacerdote,[2] daß die Braunfärbung, welche durch Kathodenstrahlen erzielt wird, bei einer geringen Temperaturerhöhung, auf 300 bis

[1] Bei einem Versuche von Vogel und G. Tammann war Diamantschleifpulver zu einem Regulus zusammengeschmolzen, der jedoch nicht mehr Diamanthärte besaß. Es waren offenbar Silikate, welche den Diamant lösten; wahrscheinlich war ein Gemenge beider vorgelegen.

[2] C. R., *149*, 993 (1904).

400° C., bereits verschwindet, was mit einer Umwandlung in Graphit nicht vereinbar ist. Aber auch in anderen Fällen müssen entweder deutliche Graphitkrystalle oder Graphitblättchen sichtbar sein oder man muß die Graphitreaktion (nach Brodie, Staudenmaier, Berthelot) beobachten, um sicher zu sein, daß Graphit vorliegt.

Ich möchte daher bezweifeln, daß durch Kathodenstrahlen Graphit aus Diamant entsteht, wie gelegentlich behauptet wurde;[1] ich habe selbst Braunwerden des Diamanten bei Bestrahlung mit Kathodenstrahlen erhalten. Die Färbung ist analog jener, welche mit Radiumstrahlen erhalten wird, doch ist die Wirkung letzterer geringer; die Färbung ist eine labile und verschwindet beim Erwärmen.

Moissan[2] glaubt ebenfalls, daß der Stoff, mit dem sich Diamant in der Crookes'schen Röhre umgibt, Graphit sei; er fand den Diamanten bei einem Versuche korrodiert; die Temperatur war 2000°. Hier liegt etwas Ähnliches vor wie bei Parsons.

Umwandlung des Diamanten in Graphit.

Nur in einem Fall ist die Graphitbildung mit einiger Sicherheit erwiesen worden, und zwar von H. Moissan, als er Diamant im Lichtbogen verbrannte. Es ist aber immerhin möglich, daß hier bei nicht vollkommener Verbrennung sich bei hoher Temperatur Graphit neu bildete und daß wir es nicht mit einer eigentlichen molekularen Veränderung zu tun hatten; immerhin wäre auch die Möglichkeit der Umwandlung in Kohle denkbar.

Bei vollkommen rascher Oxydation wird keine Schwärzung beobachtet, wie dies ausdrücklich G. Rose, E. H. v. Baumhauer,[3] H. Moissan hervorheben; offenbar bildet sich kein Kohlenoxyd, welches durch Zersetzung Kohle liefern könnte.

Es ist zu bemerken, daß ein Beweis, daß die beim Erhitzen erhaltene schwarze bis braune Substanz Graphit war, in den meisten Fällen nicht erbracht ist, weder bei den älteren Ver-

---

[1] W. Crookes, Proc. Roy. Soc., *74*, 47 (1905).

[2] C. R., *124*, 653 (1891).

[3] Annalen der Physik, 1 (1877).

suchen noch jenen von G. Rose, Vogel und G. Tammann unzweifelhaft erbracht wurde, da keiner von diesen eine vollständige Untersuchung des Umwandlungsproduktes vorgenommen hat.[1]

Dagegen hat W. Luzi den angeblichen Graphit vermittels der Brodie-Staudenmaier'schen Reaktion untersucht und gefunden, daß kein Graphit vorlag.

Parsons spricht ausdrücklich von Umwandlung in Coaks und ebenso spricht sich Schrötter für Umwandlung in Kohle, Jacquelain für eine solche in Coaks aus.

Bei meinen Versuchen war zum Teil ein Braun-, beziehungsweise Schwarzwerden eingetreten, zum Teil war keine Veränderung wahrzunehmen.[2] In Wasserstoff fehlt sie im allgemeinen; dort, wo sie in Stickstoff auftrat, war gleichzeitig Korrosion bemerkbar. In Kohle eingewickelt, war der Diamant zum Teil unversehrt, zum Teil geschwärzt, aber nur ganz oberflächlich; dort, wo ein Teil des Diamanten verbrannt war, trat dies am stärksten auf. Auch bei anderen älteren Versuchen war zumeist Korrosion mit Schwärzung verbunden, bei unvollkommener Verbrennung scheint sie am häufigsten. Im Sauerstoffstrom trat sie, wie oben (p. 55) erwähnt, nicht ein.

Ferner ist zu beachten, daß fast alle Beobachter nur von oberflächlicher Veränderung sprechen. Bei den vielen Versuchen, die ich ausführte, waren Härte und Dichte unverändert (vgl. auch Schrötter, p. 55). Es war also keine eigentliche Umwandlung eingetreten, trotz überaus hoher Temperaturen. Dies scheint aber bei dem Versuch Jacquelain's der Fall gewesen zu sein, wo offenbar unvollkommene Verbrennung vorlag oder vielleicht Schmelzung, wie dies auch bei dem Versuch von Parsons der Fall sein kann (?). Es ist sehr schade, daß das Produkt, das Ch. Parsons und Allan A. C. Swinton erhielten, nicht genauer darauf untersucht wurde, ob es Kohle war und ob noch Diamantsubstanz verblieben war.

---

[1] Es ist jedoch eine eventuelle Graphitbildung, z. B. bei den letztgenannten Versuchen dadurch möglich geworden, daß beigemengte Oxyde von Eisen, Magnesium, Calcium u. a. als Katalysatoren wirken, wodurch die zuerst entstandene Kohle bei hoher Temperatur in Graphit umgewandelt wird.

[2] Auch H. Moissan erhielt, als der Diamant durch Kohle geschützt war, keine Veränderung (vgl. p. 57).

Meine Versuche stimmen mit denen Vogel's und G. Tammann's darin überein, daß bei rascher, aber kurzer Erhitzung auch auf sehr hohe Temperaturen nur unbedeutende Veränderung eintrat, während bei langem Erhitzen bei hohen Temperaturen eine jedoch mehr äußerliche Schwärzung eintrat; wo Sprünge vorkommen, waren auch dunkle Adern bemerkbar, wie bei einem der Versuche Vogel's und Tammann's. In der Deutung der Versuche stimme ich jedoch nicht mit Tammann und Vogel überein.

Meine Versuche zeigen deutlich, daß von einer Umwandlung des Diamanten, falls er durch Gase oder durch Kohle genügend geschützt wird, keine Rede ist. Nur bei unvollkommener Verbrennung wie in den früher erwähnten Fällen, tritt eine äußerliche, oft ganz minimale Umwandlung ein, eine »haardicke« Schicht, wie G. Rose sagt, bildet sich, welche in einigen Fällen sich als Kohle erwies. Nur in einem meiner Versuche war der bei der Verbrennung verbliebene Rest wahrscheinlich zum Teil wenigstens in Kohle, aber keinenfalls in Graphit (p. 64) umgewandelt.

Das Schwarzwerden ist in vielen Fällen nur eine Korrosion es bilden sich schwarze Vertiefungen, auf Sprüngen kann sie ebenfalls erfolgen. So klären sich auch manche Versuchsresultate als Korrosionen. Nur bei den Versuchen von Jacquelain und Parsons ist dies nicht der Fall; hier könnte entweder ein Schmelzen und Umwandlung in Kohle beim Wiedererstarren eingetreten sein oder eine unvollkommene Verbrennung, wie dies auch in einigen anderen Fällen möglich ist.

Wo sich Kohle bildet, kann diese auch, wie H. v. Baumhauer meint, durch Reduktion des Kohlenoxyds entstehen; auch Graphitneubildung wäre derart denkbar. Es ist aber zwischen einer wirklichen molekularen Umwandlung und einer durch eine chemische Reaktion entstandenen Neubildung zu unterscheiden.

Es spricht gegen eine molekulare Umwandlung des Diamanten in Graphit, daß die Schwärzung immer nur an der Oberfläche oder auf Sprüngen vor sich geht. Bei einer molekularen Veränderung ist kein Grund anzunehmen, daß diese nur an der Oberfläche sich zeige, wenn die Umwandlung bei

einer bestimmten Temperatur eintritt; hier müßte die Umwandlung auch im Innern vor sich gehen, was aber nirgends sichergestellt ist.

Diese Umstände deuten also darauf hin, daß eher eine chemische Veränderung vor sich geht, die nur eine äußerliche ist, bei sehr hoher Temperatur und langer Dauer aber weiter von außen nach innen greifen dürfte.

Es tritt nun die Frage auf, welcher Stoff bei der Bräunung oder Schwärzung sich bildet; in den meisten Fällen ist es sicher kein Graphit, der sich bildet, es liegt zumeist eben einfach Kohle vor. In manchen Fällen scheint der Diamant von dem dunklen Produkte wie ein Färbemittel durchdrungen zu sein, hier liegt vielleicht eine Kohlenstoffverbindung vor, auch wo eine Bräunung oberflächlich auftrat, dürfte das der Fall sein.

Wenn auch in den meisten Fällen kein Graphit vorlag, so könnte man sich die Bildung von Graphit doch dadurch erklären, daß der Diamant dann bei Zutritt von wenig Sauerstoff unvollkommen verbrennt, da ja die Ätzfiguren und Ätzhügel wahrscheinlich von einer sehr langsamen Verbrennung herrühren, und daß bei dieser sich Kohlenoxyd bildet, welches durch die äußere Schicht von Diamant reduziert wird, wobei sich Kohle oder auch Graphit bildet, letzterer dann, wenn Katalysatoren vorhanden sind.

Der Graphit bildet sich in diesem Falle auf dem Umwege der Kohlebildung, die zuerst gebildete Kohle wandelt sich in Gegenwart von Metalloxyden in Graphit um.

Ich möchte auch erwähnen, daß bei höherer Temperatur sich sehr leicht Kohlenstoff mit Silicium zu CSi verbindet und daß ich selbst an zwei Fällen, wo Diamant auf kieselsäurereicher Unterlage ruhte, Carborundum beobachtete; im Kohleofen bilden sich oft an den Wandungen der Tiegel, die Silikate enthielten, Carbide. Ich glaube, daß man Versuche mit Diamant nicht in Berührung mit Silikaten vornehmen sollte; es ist allerdings äußerst schwer, bei diesen Versuchen ein richtiges Gefäß zu finden, da Diamant bei Temperaturen von 1700° mit den meisten Stoffen reagiert. Ich bemerke nebstbei auch, daß bei den meisten Diamantsynthesen CSi sich bildete

und wahrscheinlich übersehen wurde; auch Eisencarbide, Titancarbide erhielt ich bei Wiederholung der betreffenden Synthesen Moissan's und v. Haßlinger's. Zur Identifizierung des Diamanten ist leider gerade bei diesen wichtigen Synthesen die Bestimmung des Brechungsquotienten, welche ein vorzügliches Mittel zur Erkennung ist, nicht angewandt worden.

Resultate.

Ich will zwar heute noch nicht behaupten, daß eine Umwandlung in Graphit nicht möglich sei, aber sie ist jedenfalls nicht das gewöhnliche; bisher scheint entweder Korrosion eingetreten zu sein, wahrscheinlich mit Kohlebildung, oder der Diamant bleibt, wenn er genügend geschützt ist, unversehrt. Die Vorgänge in der Kathodenröhre bei sehr hoher Temperatur bedürfen noch der Aufklärung (p. 66).

Ich halte es daher nicht für feststehend, daß Graphit bei höherer Temperatur sich als die bei hoher Temperatur stabile Form bilden muß, übrigens hat schon W. Nernst[1] bemerkt, daß die Schlüsse, welche bezüglich der Stabilität der Kohlenstoffarten aus der Umwandlungswärme gezogen wurden, anfechtbar sind, da die Umwandlungswärme sich mit der Temperatur ändert und sogar ihr Vorzeichen ändern kann. Diamant ist offenbar eine metastabile Form, die sich wahrscheinlich in Gegenwart bestimmter Katalysatoren aus Kohle bildet.

Die Frage, ob Diamant beim Erhitzen sich in Graphit umwandelt, ist eine äußerst schwierige; sichere Beweise für diese Umwandlung sind trotz vieler Arbeiten nicht vorhanden; wenn eine Umwandlung stattfindet, so dürfte sie eher Kohle geben, welche sich in Gegenwart von Oxyden in Graphit umwandeln kann. Im Sauerstoffstrom, Lötrohr, überhaupt wenn die Verbrennung eine vollständige war, tritt keine Umwandlung ein.

Bei genügendem Schutz kann Diamant zu hohen Temperaturen, 2000 bis 2500°, ohne wesentliche Veränderung erhitzt werden.

---

[1] W. Nernst, Th. Chem., 5. Aufl., 632.

Bei unvollkommener Verbrennung tritt Schwärzung an der Oberfläche und Korrosion ein; es wird sich Kohle, vielleicht auch Graphit an der Oberfläche neu bilden.

Bei sehr hohen Temperaturen, im Lichtbogen kann möglicherweise Schmelzung und Erstarrung als Kohle eintreten oder eine Neubildung von Kohle oder auch Graphit durch Reduktion des Kohlenoxyds.

Bei der Ausführung der Versuche sowohl wie bei der Messung der Leitfähigkeit war mir Herr Dr. Herold äußerst behilflich und statte ich ihm hier meinen Dank ab, ferner Herrn Dr. E. Dittler, der die Untersuchung auf Graphit vornahm und die Photographien anfertigte.

Endlich bin ich auch dem Direktor der mineralogischen Abteilung des k. k. Hofmuseums, Prof. F. Berwerth, welcher mir die Untersuchung der älteren Präparate gestattete, zu Dank verpflichtet.